

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-320612

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C08G 59/18
C09J133/02
C09J139/00
// C09J 7/02

(21)Application number : 04-155671

(71)Applicant : HISAMITSU PHARMACEUT CO INC

(22)Date of filing : 22.05.1992

(72)Inventor : NAKAGAWA AKIRA
IKEURA YASUHIRO
FURUSE YASUHISA

(54) SELF-ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the self-adhesiveness, stability, and safety of a self-adhesive compsn. by compounding an N-vinylacetamide-acrylic acid (salt) copolymer, an epoxy compd., a wetting agent, and a water-sol. polymer.

CONSTITUTION: This compsn. comprises 1 pt.wt. N-vinylacetamide-acrylic acid (salt) copolymer having a ratio of the monomer units of (100:0) to (1:99), 0.001-20 pts.wt. epoxy compd., 1-100 pts.wt. wetting agent, and 0.01-20 pts.wt. water-sol. polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320612

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F P	8830-4 J		
C 0 8 G 59/18	N J P	8416-4 J		
C 0 9 J 133/02	J D A	7921-4 J		
139/00	J D F	7921-4 J		
// C 0 9 J 7/02	J J W	6770-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-155671	(71)出願人	000160522 久光製薬株式会社 佐賀県鳥栖市田代大官町408番地
(22)出願日	平成4年(1992)5月22日	(72)発明者	中川 晃 佐賀県鳥栖市田代大官町408番地 久光製 薬株式会社内
		(72)発明者	池浦 康弘 佐賀県鳥栖市田代大官町408番地 久光製 薬株式会社内
		(72)発明者	古瀬 靖久 佐賀県鳥栖市田代大官町408番地 久光製 薬株式会社内

(54)【発明の名称】 粘着組成物

(57)【要約】

【目的】 粘着力、凝集力が高く、しかも安定性かつ安全性の高い粘着組成物の開発を目的とする。

【構成】 N-ビニルアセトアミドとアクリル酸および／又はアクリル酸塩重合体とエポキシ化合物、湿潤剤、水溶性高分子からなる粘着組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 N-ビニルアセトアミドとアクリル酸および／又はアクリル酸塩重合体とエポキシ化合物、湿潤剤、水溶性高分子を含有してなることを特徴とする粘着組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は粘着テープ、治療用パット、創傷保護剤、パック剤、生理用パッド、褥瘡予防剤、薬物徐放剤、成形パップ剤、プラスター剤等として各種用途に利用され得る粘着組成物に関するもので、更に詳述すると粘着力、凝集力が高く、安定性に優れ、かつ安全性の高い粘着組成物である。

【0002】

【従来の技術】 従来より粘着組成物は、紙、織布、不織布、合成樹脂フィルム等の支持体上に粘着剤が塗布されたもので、医療用、事務用、家庭用として粘着テープ、治療用パッド、創傷保護剤、パック剤、生理用パッド、褥瘡予防剤、薬物徐放剤、成形パップ剤、プラスター剤等に広く利用されてきた。

【0003】 これらの粘着剤としては、合成ゴム、天然ゴム、ロジン系あるいはアクリル系樹脂を主剤とする油性の粘着剤や、水溶性又は水膨潤性高分子物質等を主剤とする水性粘着剤が知られている。例えば、特開昭63-178187号公報にはスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体とスチレン-イソブレンジブロック共重合体を用いた粘着剤組成物、特開昭62-111918号公報にはポリアクリル酸ナトリウムをアルミニウム塩で金属架橋させた含水貼付剤、特公平3-16989号公報にはポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、セルロース誘導体を金属架橋させた水性粘着剤組成物等が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般に粘着組成物は粘着力、接着力、凝集力、経時安定性、また人体適用時の安全性等が要求されるが、従来の油性及び水性粘着剤には次のような問題点がある。

【0005】 1) 油性粘着剤

- (a) 接着力が大きいため、剥しにくく、凝集破壊しやすい。
- (b) 一般に有機溶剤が使用されるので、安全性に欠ける。
- (c) 水に濡れた面への接着性がかなり劣る。
- (d) 人体に適用した場合、剥離時に痛みを伴ったり、カブレたりする。

【0006】 2) 水性粘着剤

- (a) 粘着力が弱く、剥がれ易い。
- (b) 凝集力が弱く、軟化やダレを生じる。
- (c) pHや電解質に対して不安定である。
- (d) 水分等を比較的容易に離脱し、経時安定性に欠け

る。

そこで本発明者らは、上記問題点を解決することを目的として種々検討を重ねた結果、粘着性、安定性、安全性に優れた粘着組成物を見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明はN-ビニルアセトアミドとアクリル酸および／又はアクリル酸塩重合体とエポキシ化合物、湿潤剤、水溶性高分子を含有してなることを特徴とする粘着組成物である。本発明で用いられる重合体はN-ビニルアセトアミドとアクリル酸および／又はアクリル酸塩モノマーとの重合体である。ここでアクリル酸塩としてはナトリウム、リチウム、カリウム等のアルカリ金属塩であることが好ましい。更にこの重合体のモノマー組成比は100:0~1:99である。

【0008】 これら重合体の架橋剤としては種々のエポキシ化合物が適しており架橋により不溶化される。例えばエポキシ化合物としてはエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノール型エポキシ樹脂等があげられる。これら架橋剤の好ましい配合比(重量比)は重合体1に対して0.001~20、更に好ましくは0.01~10である。両者の配合比がこの範囲を逸脱すると、粘着性、凝集性、保型性の低下や製造中の過度の増粘、ゲル化による膏体の不均一化や作業性の低下を招くおそれがある。

【0009】 本発明に用いられる湿潤剤は先の重合体の分散・溶解あるいは可塑剤として用いられる。湿潤剤としては、水あるいはアルコールを単独もしくは混合して用いることができる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の1価アルコールやエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、イソブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ソルビトール等の多価アルコールがあげられる。

【0010】この湿潤剤の好ましい配合比（重量比）は重合体1に対して1～100、更に好ましくは5～50である。両者の配合比がこの範囲を逸脱すると、粘着性、凝集性、保型性の低下や作業性の低下を招くおそれがある。

【0011】また、本発明に用いられる水溶性高分子は天然高分子、天然高分子誘導体ないし合成高分子であり、これらを1種又は2種以上配合することにより粘着性、凝集性、保水性、保型性を付与することができる。水溶性高分子としてはゼラチン、カゼイン、プルラン、デキストラン、アルギン酸ソーダ、可溶性デンプン、カルボキシデンプン、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルエーテル、ポリマレイン酸共重合体、メトキシエチレン無水マレイン酸共重合体、イソブチレン無水マレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン等があげられる。この水溶性高分子の好ましい配合比（重量比）は重合体1に対して0.01～20、更に好ましくは0.05～10である。両者の配合比がこの範囲を逸脱すると、粘着性、凝集性、保水性、保型性の低下や作業性の低下を招くおそれがある。

【0012】本発明の粘着組成物には、N-ビニルアセトアミドとアクリル酸および又はアクリル酸塩重合体、

N-ビニルアセトアミド／アクリル酸ナトリウム重合体

（モノマー組成比 70：30）	4.0重量%
ゼラチン	0.5重量%
グリセリン	30.0重量%
ソルビタンポリグリシジルエーテル	0.5重量%
水	65.0重量%

合計 100.0重量%

上記成分を均一に溶解し、粘着剤組成物を得た。これをポリエステルフィルムに厚さ1.5mmになるように均一に塗布し、密封状態で6日間放置し、粘着テープを製

エポキシ化合物、湿潤剤、水溶性高分子からなる必須成分に加えて、従来公知のpH調整剤、酸化防止剤、防腐剤、溶解剤、薬物、香料、界面活性剤、紫外線吸収剤、吸収促進剤、無機充填剤等の配合剤が適宜適量配合される。

【0013】次に、本発明の粘着組成物の製造方法としては、攪拌機中で重合体、湿潤剤、水溶性高分子を分散・溶解させた後、エポキシ化合物を添加・混合することにより粘着組成物とする。このとき室温放置でも数日間で硬化は進行するが、60～80℃で加熱処理することにより硬化時間を短縮することができる。

【0014】

【作用】本発明の粘着組成物は以下の優れた特徴を示す。

- a) 粘着性、凝集性が優れている。
- b) 保型性が良く、ゲル強度が強い。
- c) 保水性に優れ、初期特性が保持される。
- d) pHや電解質に対して安定である。
- e) 温度変化を受けにくく、経時的安定性に優れる。
- f) 皮膚に対する安全性が高いので、人体に直接適用できる。
- g) 薬物等を混入し、外用剤基剤として利用できる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例および試験例を示し、更に詳述する。

【0016】実施例1

造した。

【0017】実施例2

N-ビニルアセトアミド／アクリル酸ナトリウム重合体

（モノマー組成比 80：20）	4.0重量%
ポリビニルピロリドン	2.0重量%
ジグリセリン	30.0重量%
ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル	1.0重量%
水	63.0重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、粘着テープを製造した。

【0018】実施例3

N-ビニルアセトアミド／アクリル酸ナトリウム重合体

（モノマー組成比 90：10）	4.0重量%
-----------------	--------

ポリアクリル酸	1.0重量%
ソルビトールポリグリシジルエーテル	0.5重量%
グリセリン	94.5重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の非水系粘着剤組成物
を得、粘着テープを製造した。 【0019】 実施例4

N-ビニルアセトアミド/アクリル酸ナトリウム重合体 (モノマー組成比 70:30)	5.0重量%
ポリビニルアルコール	1.0重量%
グリセリン	50.0重量%
トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル	2.0重量%
水	42.0重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、
粘着テープを製造した。 【0020】 実施例5

N-ビニルアセトアミド/アクリル酸ナトリウム重合体 (モノマー組成比 90:10)	5.0重量%
ゼラチン	1.0重量%
グリセリン	30.0重量%
ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル	2.0重量%
水	62.0重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、
粘着テープを製造した。 【0021】 実施例6

N-ビニルアセトアミド/アクリル酸ナトリウム重合体 (モノマー組成比 100:0)	6.0重量%
ポリアクリル酸ナトリウム	2.0重量%
グリセリン	40.0重量%
ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル	0.5重量%
水	51.5重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、
粘着テープを製造した。 【0022】 実施例7

N-ビニルアセトアミド/アクリル酸ナトリウム重合体 (モノマー組成比 90:10)	2.0重量%
メトキシエチレン無水マレイン酸共重合体	1.0重量%
エポキシ化合物	0.5重量%
エチルアルコール	20.0重量%
グリセリン	76.5重量%

合計 100.0重量%

【0023】 上記エポキシ化合物として

1. ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル
2. グリセロールポリグリシジルエーテル
3. ジグリセロールポリグリシジルエーテル
4. ポリグリセロールポリグリシジルエーテル

5. トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル

6. エチレングリコールジグリシジルエーテル

7. ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル

8. 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル

を用い、実施例1と同様の方法で上記組成の非水系粘着

剤組成物を得、粘着テープを製造した。

【0024】実施例8

N-ビニルアセトアミド/アクリル酸ナトリウム重合体	
(モノマー組成比 100:0)	0.5重量%
ポリアクリル酸	1.0重量%
ポリアクリル酸ナトリウム	4.0重量%
グリセリン	40.0重量%
エチレングリコールジグリシジルエーテル	0.1重量%
水	54.4重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、
粘着テープを製造した。

【0025】実施例9

N-ビニルアセトアミド/アクリル酸ナトリウム重合体	
(モノマー組成比 80:20)	13.0重量%
ポリアクリル酸	2.0重量%
グリセリン	30.0重量%
ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル	0.2重量%
水	54.8重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、
粘着テープを製造した。

【0026】実施例10

N-ビニルアセトアミド/アクリル酸ナトリウム重合体	
(モノマー組成比 95:5)	2.0重量%
ゼラチン	0.5重量%
ポリビニルアルコール	4.0重量%
ソルビトール	10.0重量%
1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル	10.0重量%
水	73.5重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、
粘着テープを製造した。

【0027】比較例1

ポリアクリル酸ナトリウム	4.0重量%
ゼラチン	0.5重量%
グリセリン	30.0重量%
ソルビタンポリグリシジルエーテル	0.5重量%
水	65.0重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、
粘着テープを製造した。

【0028】比較例2

ポリアクリル酸ナトリウム	5.0重量%
ポリビニルアルコール	1.0重量%
グリセリン	50.0重量%
トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル	2.0重量%
水	42.0重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、

粘着テープを製造した。

【0029】比較例3

ポリアクリル酸ナトリウム	5.0重量%
ポリビニルアルコール	1.0重量%
グリセリン	50.0重量%
乳酸アルミニウム	2.0重量%
水	42.0重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、粘着テープを製造した。

【0030】比較例4

ポリアクリル酸ナトリウム	5.0重量%
グリセリン	30.0重量%
ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル	2.0重量%
水	63.0重量%

合計 100.0重量%

実施例1と同様の方法で上記組成の粘着剤組成物を得、粘着テープを製造した。

【0031】試験例1（粘着力試験）

実施例1、2、3、6、7および比較例1、4について粘着力試験および粘着力の経時変化を調べた。試験方法はNichiban Rolling Ball法に準じ実施した。この方法は、所定の高さから30度の角度でサインカーブを描きながらボールを転がし、試料到着

地点から進んだ距離を測定するものである。即ち、距離が短い程、ボールが大きいもの程粘着力が優れていることになる。本試験では、長さ140mmの粘着テープを粘着面が表側になるように張り付け、ステンレススチール製のボール（20/32インチ：JIS規格）を転がし、進んだ距離を測定した。

【0032】

【表1】

粘着テープ		初期粘着力 (mm)	40℃6ヶ月後 (mm)
実施例1		50	58
実施例2		33	29
実施例3		10	12
実施例6		54	48
比較例1		72	83
比較例4		通過	通過
実施例7	1	17	14
	2	19	17
	3	19	15
	4	18	15
	5	17	15
	6	18	15
	7	19	17
	8	16	15

【0033】試験例2（吸水能・膨潤試験）

実施例3、4および比較例2、3について吸水能・膨潤試験を実施した。試験は、まず、粘着テープから膏体を

約5g正確に採取し、1%生理食塩水200g中で3時間浸水放置した。次に、試料を取り出して十分に水をきり、重量測定し、下記計算式より吸水能として算出し

た。また、そのときの状態を観察し、膨潤試験とした。

$$\text{吸水能 (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

W1：試験前の試料重量 (g)

【0034】

W2：試験後の試料重量 (g)

【表2】

粘着テープ	吸水能 (%)	膨潤試験
実施例 3	129.79	弾性に富む
実施例 4	154.64	弾性に富む
比較例 2	165.59	弾性がなくポロポロ
比較例 3	13.55	溶解した

【0035】試験例 3 (ゲル強度試験)

実施例 5 および比較例 4 についてゲル強度試験を実施した。試験は、まず、粘着テープの膏体のみを剥し、試料幅 50mm になるように調整する。次に、これを引張り試験機 TENSILON UTM-III L (東洋測器社製) にセットし、引張り速度 100mm/min、ツカミ間隔 50mm の条件で測定し、このときの破断強度をゲル強度とした。

【0036】

【表 3】

粘着テープ	ゲル強度 (g)
実施例 5	172
比較例 4	17

【0037】試験例 4 (皮膚安全性試験)

実施例 1, 8, 9, 10 および比較例 1 について皮膚安全性試験を実施した。試験は健常男女 25 名による 48 時間のクローズドパッチテストを行い、剥離後 1 時間および 24 時間経過後の皮膚変化程度を観察し、皮膚刺激度を下記基準に従い評価した。

—：皮膚に変化が認められない

±：皮膚に微弱な発赤

＋：皮膚に明瞭な発赤

++：皮膚に重篤な気触

【0038】

【表 4】

剥離後の 経過時間	判定 試料					合 計 (人)	陽性率 (%)
		++	+	±	-		±以上
1 時間	実施例 1	0	0	1	24	25	4.0
	実施例 8	0	0	0	25	25	0.0
	実施例 9	0	0	0	25	25	0.0
	実施例 10	0	0	1	24	25	4.0
	比較例 1	0	0	1	24	25	4.0
24 時間	実施例 1	0	0	0	25	25	0.0
	実施例 8	0	0	0	25	25	0.0
	実施例 9	0	0	0	25	25	0.0
	実施例 10	0	0	0	25	25	0.0
	比較例 1	0	0	0	25	25	0.0

上記のように、本発明粘着組成物は粘着性、凝集性、保水性、保型性、ゲル強度が優れており、経時的に安定で、かつ皮膚安全性も高いものであった。

【0039】

【発明の効果】 以上のように、本発明の粘着組成物は化

学的、経時的安定性が高く、皮膚安全性も高いので粘着テープ、治療用パッド、創傷保護剤、バック剤、生理用パッド、褥瘡予防剤、薬物徐放剤、成形パップ剤、プラスチック剤等として各種用途に利用することができ、産業上極めて有用なものである。